

Ueber die
Bestimmung der Salpetersäure
bei Gegenwart von
organischen Substanzen.

Von der philosophischen Facultät der Universisät zu Rostock

genehmigte

Promotions-Schrift

von

H. Wulfert

aus Helmstedt im Herzogthum Braunschweig.

BERLIN 1869.

Druck der C. Feister'schen Buchdruckerei (L. Mewes) in Berlin,
Wilhelms-Platz No. 4.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Das agriculturchemische Interesse hat in den letzten Jahren Veranlassung gegeben, diejenigen Methoden der quantitativen Bestimmung von Salpetersäure, welche bei überwiegender organischer Substanz überhaupt nur in Frage kommen können, einer scharfen vergleichenden Kritik zu unterwerfen. Vor einer solchen bestand die Probe am besten das bekannte Schlösing'sche Verfahren. Nachdem dasselbe von seinem Urheber schon 1853 zur Bestimmung des Salpetersäure-Gehalts von Tabackssorten angewandt worden war, erwarb sich zuerst Fresenius (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. Jahrg. 1862, p. 38) das Verdienst zu constatiren und namentlich die Deutschen Chemiker darauf aufmerksam zu machen, dass dieses Verfahren nicht nur sehr genaue Resultate liefert, sondern auch keineswegs die Schwierigkeiten in der Ausführung bietet, welche man nach der blossen Beschreibung erwarten sollte, dass es sich vielmehr nach einiger Uebung schnell und leicht handhaben lasse. Es concurrirten mit demselben seitdem hauptsächlich die 1861 von Franz Schulze angeregte Methode, beruhend auf Ueberführung der Salpetersäure in alkalischer Lösung durch nascirenden Wasserstoff in Ammoniak und quantitativer Bestimmung desselben, sowie das von Demselben 1863 veröffentlichte Verfahren nach gasvolumetrischem Princip, wobei es sich darum handelt, eine gewogene Menge Aluminiumpulver in der salpetersäurehaltigen, alkalisch gemachten Flüssigkeit aufzulösen und die Salpetersäure-Menge aus dem Wasserstoff-Deficit zu berechnen. Eine, auf Veranlassung von Henneberg, durch dessen Assistenten E. Schulze im Laboratorium der Versuchsstation zu Weende veranstaltete vergleichende Prüfung (Fres. Zeitschr. f. analyt. Chemie

6. Jahrg. 1867, p. 379) der Anwendbarkeit dieses Verfahrens auf Untersuchung von Pflanzensäften, gegenüber dem Schlösing'schen wies nach, dass so genau auch bei reinen Lösungen die Resultate der Salpetersäure-Bestimmung nach dem Princip der Wasserstoff-Deficit-Messung ausfallen, dies doch keineswegs bei Gegenwart organischer Substanzen der Fall sei, vielmehr in Pflanzensäften danach immer ein zu hoher Salpetersäure-Gehalt gefunden werde, während Controlversuche nach dem Schlösing'schen Verfahren die vorzügliche Brauchbarkeit des letzteren, wie sie von Fresenius gerühmt war, bestätigten. Dies veranlasste den Professor Schulze zu neuen Versuchen, welche hauptsächlich dahin gerichtet waren, sein Verfahren so zu modificiren, dass die Gegenwart störend wirkender organischer Substanzen durch deren vorausgehende Zerstörung mittelst Uebermangansäure in alkalischer Lösung ausgeschlossen wurde. Einen vorläufigen kurzen Bericht darüber gab Er in der Zeitschr. f. Chem. 1868 p. 296.

Nachdem Er sich durch eine Versuchsreihe davon überzeugt hatte, dass auf solche Weise der dem gasvolumetrischen Verfahren mit Recht gemachte Vorwurf genommen werden könne, gab Er diesen Versuchen noch eine weitere Ausdehnung. Er war dazu hauptsächlich veranlasst durch den Umstand, dass alles käufliche übermangansaure Kali schon geringe Mengen Salpeter enthält und daher bei dem verhältnissmässig grossen Quantum desselben, welches für den besagten Zweck verwendet wird, unbrauchbar erscheint, auch wenn der Procentgehalt nicht mehr wie 0,01 beträgt (das gewöhnliche, aus besten Quellen bezogene und als rein verkaufte Salz enthielt 0,06 Proc.)

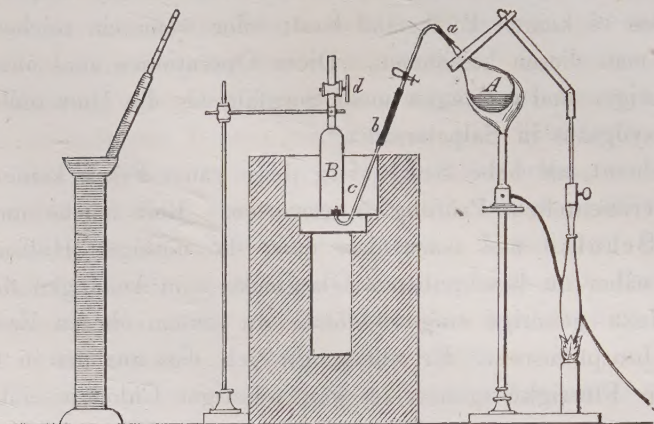
Seine neuen Versuche gingen zunächst darauf hin, auf Grund von Schlösing's Originalangaben das demselben zu Grunde liegende Princip nach allen Richtungen hin experimentell durchzuprüfen und es womöglich nicht nur noch mehr zu vereinfachen, sondern auch noch auf kleinere Mengen von Salpetersäure, als sie Schlösing im Auge hatte, auszudehnen.

Das Schlösing'sche Verfahren zerfällt bekanntlich in zwei Hauptoperationen: einmal Ueberführung der Salpetersäure in Stickstoffoxyd-gas, und sodann Umwandlung des letzteren in Salpetersäure. Zur Motivirung dieser zweiten Operation sagt Schlösing: „Man kann fragen, warum ich das Stickstoffoxyd-gas in Salpetersäure verwandle, anstatt unmittelbar das Volumen des Gases zu messen. Dies geschieht, um die Salpetersäure auch bei Gegenwart organischer Substanzen bestimmen

zu können, denn es ist klar, dass bei der Reaction des Eisenchlorürs und der Salpetersäure auf die organischen Stoffe Gase entweichen können, die durch das Alkali der Glocke nicht absorbirt werden. Man müsste demnach das Stickoxydgas, nachdem es umgefüllt und einmal gemessen ist, auf gewöhnliche Weise absorbiren lassen, und sich überzeugen, dass es keinen Rückstand lässt; oder wenn ein solcher bliebe, so müsste man diesen bestimmen. Diese Operationen sind ohne Zweifel langwieriger und verlangen mehr Sorgfalt, als die Umwandlung des Stickstoffoxydgases in Salpetersäure.“

Es scheint, als habe Schlösing diese ganze Frage keiner besonderen experimentellen Prüfung unterworfen. Eine solche unternahm Professor Schulze und construirte dazu die nöthigen Hülfsapparate, die später näher zu beschreibende Glasglocke zum Auffangen des Gases und das dazu gehörige aufgeschliffene, an seinem oberen Ende verjüngte Absorptionsrohr. Er überzeugte sich, dass aus den in Betracht kommenden Flüssigkeitsgemischen von wässriger Chlorwasserstoffsäure, Eisenchlorürlösung und verhältnissmässig grossen Mengen von Zucker oder anderen organischen Substanzen der gewöhnlichen Pflanzensäfte beim Kochen höchstens Spuren von Gasen sich entwickeln; ferner, dass wenn bestimmte Mengen von Salpetersäure einem solchen Gemisch zugesetzt waren, bei richtiger Ausführung des Versuchs genau entsprechende Quantitäten von Stickstoffoxydgas resultiren, ferner, dass das Hinzulassen von Eisenoxydullösungen zu dem in dem Absorptionsrohr über Quecksilber befindlichen Stickstoffoxydgas an der eintretenden dunkleren Färbung sofort jenes bestimmt characterisirt und dass durch Absorption des Gases seine Menge genau bestimmt werden kann, auch dass, wie durch meine eigenen zahlreichen Versuche mit Pflanzenauszügen bestätigt ist, noch Bruchtheile eines Milligrammes Salpetersäure, wenn nur eine so kleine Quantität in dem untersuchten Quantum Pflanzensubstanz enthalten ist, mit Sicherheit aufgefunden und quantitativ bestimmt werden könne. Hieraus motivirt sich das ganze Verfahren der Salpetersäure-Bestimmung, welches ich, nachdem Professor Schulze auf eine selbstständige Publicirung Verzicht geleistet hat, im Folgenden ausführlicher beschreibe. Um auch den Lesern, welchen der erste Theil der Schlösing'schen Procedur nicht bekannt oder nicht hinreichend gegenwärtig sein sollte, eine hinreichende Darstellung davon zu geben, nehme ich die Beschreibung derselben gleich mit auf.

Bestimmung der Salpetersäure in dem fertigen Untersuchungs-Objecte.



Man bringt den hinreichend vorbereiteten Auszug (resp. die Lösung u. s. w.) mit Hülfe einer als Trichter dienenden ausgezogenen Glasröhre in den Kolben A (s. beistehende Figur), spült mit soviel destillirtem Wasser nach, bis der Kolben ohngefähr zur Hälfte gefüllt ist, erhitzt zum Sieden und lässt bei lebhaftem Kochen*) mindestens bis auf ein Viertel des ursprünglichen Volumens eindampfen. Der Kolben ist vorher vermittelt seines ausgezogenen Halses und eines Gummischlauches**) a mit zwei Glasröhren, die durch einen zweiten Gummischlauch b verbunden und ungefähr einen Zoll vom Ende in einen rechten Winkel gebogen sind, verbunden. Auf dem Gummischlauche b befindet sich ein Quetschhahn, der während des Kochens auf die Seite zu schieben ist. Ist die Flüssigkeit bis auf das oben bemerkte Volumen eingedampft, so kann man mit Sicherheit annehmen, dass jede Spur von Luft aus dem Kolben entfernt sei. Man taucht nun die Mündung der Röhre c in ein Schnapsgläschen, welches die entsprechende Menge concentrirter Eisenchlorürlösung enthält und lässt den sich noch entwickelnden Dampf einige Zeit durch dieselbe hindurch gehen, da-

*) Unbrauchbar ist jede Flüssigkeit, welche durch Neigung zum Schäumen kein scharfes Kochen gestattet.

**) Ich empfehle zu diesem Zweck die neuen starkwandigen, rothen Gummischläuche von 5 Millim. Weite im Lichten.

mit derselbe die von der Eisenchlorürlösung absorbirte Luft verdränge. Ist dies geschehen, so drückt man mit zwei Fingern den Gummischlauch b zusammen, während man gleichzeitig mit der andern Hand den Brenner unter A entfernt. Durch vorsichtiges Oeffnen der als Quetschhahn dienenden Finger lässt man nun die Eisenchlorürlösung in den Kolben treten, achtet jedoch hierbei darauf, dass die Mündung der Röhre c immer unter dem Spiegel der Eisenchlorürlösung bleibt, damit keine Luft in den Apparat dringt. Hat man auf diese Weise die genügende Menge concentrirter Eisenchlorürlösung, etwa 15 bis 20 C.-C., in den Kolben treten lassen, so drückt man die Röhre b abermals mit den Fingern zusammen, spült das Glas aus, füllt es mit wässriger Chlorwasserstoffsäure von 1,12 spec. Gew., lässt diese ebenfalls absorbiren und wiederholt diese letzte Arbeit noch einmal. Es muss durch die nachfolgende Salzsäure jede Spur von Eisenchlorürlösung in den Kolben gespült werden, da dieselbe sonst bei späterem Kochen von den überdestillirenden Dämpfen und Gasen mit unter die zum Auffangen des Stickstoffoxydgases dienende Glocke gerissen und durch Absorption desselben zu einer Fehlerquelle werden würde. Sind alle diese Operationen geschehen, so setzt man den Quetschhahn auf b, während die Mündung der Röhre c noch unter dem Spiegel der Salzsäure befindlich ist, hebt dann die Röhre aus dem Glase, schiebt einen durchbohrten Gummistöpsel über ihre Mündung und steckt das so vorgerichtete Ende unter die Mündung der Glocke B. Hebt man die Mündung der Röhre c erst aus der Flüssigkeit und setzt dann den Quetschhahn auf, so tritt eine Luftblase, proportional der durch die Finger zusammengedrückt gewesenen Stelle, in die Röhre, die sich schwierig wieder entfernen lässt. Der Gummistöpsel hat den Zweck, die Glocke beim nachherigen Kochen vor Reibung und Stoss, veranlasst durch das Eintreten der heissen Dämpfe in das kalte Quecksilber, zu schützen. Die Glocke ist vorher ganz mit Quecksilber gefüllt und damit dies geschieht, ohne dass Luftblasen an den Wänden sitzen bleiben, so befeuchtet man dieselben, öffnet den Hahn d, taucht die Glocke ganz unter das in der Wanne befindliche Quecksilber, schliesst unter demselben den Hahn d, lässt sie aufsteigen und befestigt sie an einem passenden Halter. Man ersetzt nun abermals den Quetschhahn durch die Finger, setzt die Gaslampe unter den Kolben und lässt, ehe der Druck im Kolben den Aussen- druck überwindet, die noch in der Röhre enthaltene Salzsäure in den Kolben A treten, hütet sich jedoch hierbei, dass kein Quecksilber mit

in denselben gelangt, da dasselbe heftiges Stossen veranlassen und bei der Kleinheit des Kolben leicht zu Ueberspritzungen Veranlassung geben würde, die den ganzen Versuch vereiteln. Ist das Quecksilber daher bis an die oberste Biegung der Glasröhre gestiegen, so drückt man den Gummischlauch wieder mit den Fingern zusammen und wartet, bis der Druck im Innern ebenso stark ist, als von aussen, wovon man sich leicht durch vorsichtiges Oeffnen der Finger überzeugen kann, auch ist der Gummischlauch a hierfür ein sehr guter Indicator, derselbe ist, so lange der Aussendruck überwiegend ist, zusammengedrückt, bei gleichem Druck nimmt er jedoch seine normale, runde Form wieder an. Ist gleicher Druck vorhanden, so öffnet man die Finger und überlässt die Destillation sich selbst. Die wenige noch in der Röhre befindliche Chlorwasserstoffsäure, sowie das entstandene Stickstoffoxydgas und die übrigen Gase und Dämpfe fängt man unter der Glocke auf. Man kocht nun 8 bis 10 Minuten oder bis die Flüssigkeit bis auf die Hälfte, ein Drittel ihres Volumens überdestillirt ist, es findet sich dann keine Spur von Stickstoffoxydgas mehr in dem Kolben, wie ich mich wiederholt durch Controlversuche überzeugt habe. Ist dieser Zeitpunkt eingetreten, so drückt man b abermals zusammen, entfernt die Lampe, setzt den Quetschhahn auf b und nimmt den Apparat auseinander. Die Glocke macht man aus ihrem Halter los und legt sie in das Quecksilber, damit sie gleichmässig mit demselben erkalte.

Die Zersetzung des Nitrats ist eine zu bekannte, als dass hierüber noch Worte zu verlieren wären; nochmals will ich jedoch darauf aufmerksam machen, dass man wohl thut, die Eisenchlorürlösung so concentrirt wie möglich anzuwenden, ebenso die Salzsäure, da dann die Zersetzung des Nitrats viel leichter vor sich geht, besonders, wenn seine Menge sehr gering, das Quantum organischer Substanz aber gross ist. Eine weitere Bedingung für leichte und schnelle Zersetzung ist ein lebhaftes Kochen, vorzüglich, wenn grosse Mengen organischer Substanzen, z. B. Zucker, zugegen sind.

Die zum Auffangen des Gases dienende Glocke schliesst oben in einen, mit genau eingeschliffenem Gashahn versehenen Tubus ab.

Hat sich nun das Gas und die wässrige Schicht in der Glocke, sowie das Quecksilber in der Wanne genügend abgekühlt, so taucht man die Glocke unter das Quecksilber, setzt unter demselben das vorher mit Quecksilber gefüllte Absorptionsrohr auf und lässt den so vor-

gerichteten Apparat in die Höhe steigen, neigt ihn etwas nach der Seite, öffnet den Hahn d und lässt alles Gas in das Messrohr übersteigen, von der dann folgenden wässrigen Flüssigkeit aber nur soviel, dass das Emporgestiegensein sämtlichen Gases garantirt erscheint. Hierauf verschliesst man die Mündung derselben unter Quecksilber mit dem Daumen, bringt sie so in den nebenstehenden, mit Quecksilber gefüllten hohen Kropfcylinder und bestimmt das Volumen des Gases.

Durch hinreichende Menge Eisenchlörlösung, welche man zu dem Gase in den Cylinder aufsteigen lässt, bewirkt man, indem man die Berührung dieser Flüssigkeit mit dem Gase durch Schütteln beschleunigt, die Absorption des Stickstoffoxydgases und, wenn keine fernere Absorption mehr stattfindet, die Gasmessung. Bei keinem meiner zahlreichen Versuche betrug die Menge dieses kleinen Gasresiduums mehr als 0,33 C.-C. Die Untersuchung desselben ist bisher unterblieben, rührt aber wahrscheinlich von der wässrigen Salzsäure her, welche vor dem Eintreten in den Kochkolben A nicht ausgekocht war und atmosphärisches Gas absorhirt enthielt.

Das zum Messen des Gases dienende Rohr ist im Uebrigen einer gewöhnlichen Messröhre gleich und in Millimeter getheilt, und nachher eine Calibrirungs-Tabelle dazu entworfen. Die bereits erwähnte Verjüngung des oberen Endes, wodurch die Messung sehr kleiner Gasvolumina erleichtert sein soll, betrug bei dem benutzten Exemplar soviel, dass ungefähr die Länge von 50 Millimeter auf einen Cubikcentimeter kommt, also bei scharfer Ablesung von auch nur 0,5 Mm. 0,01 C.-C. unterschieden wurde.

Zum Manipuliren mit der Glocke diente eine besonders construirte Quecksilber-Wanne, dieselbe war vom Drechsler aus hartem Holze gedreht, auswendig mit eisernen Reifen versehen und die ganze Innenwand gut lackirt, nachdem von der betreffenden Fläche aus zuvor die Poren des Holzes mit einem etwas dünneren Lack derselben Masse imprägnirt waren. Diese verhältnissmässig wohlfeile und das zu den betreffenden Experimenten nothwendige Quecksilber fassende Wanne hat im Innern mehrere Abstufungen, wie dies, desgleichen die betreffenden Dimensionen, ohne Weiteres aus der Zeichnung ersichtlich ist.

Die Höhe der ganzen Glocke bis zur obersten Mündung ist gleich 250 Mm.

Dieselbe bis zur Wölbung 140 Mm.

Der Kolben A fasst 150 bis 200 C.-C.

Letztere grossen Kolben sind bei den Zuckeranalysen angewandt, da dieselben beim Kochen leicht schäumen.

Glocke und Absorptionsrohr sind bei Dr. Geissler in Bonn zu haben.

Controlversuche zur Ermittlung der Zuverlässigkeit des ganzen Verfahrens.

Um gerade Bahn zu bekommen, sind sämtliche Salpeter- und salpetrige Säuren, die in den verschiedenen Untersuchungsobjecten gefunden wurden, als salpetersaures Kali berechnet. Was speciell die Unterscheidung von salpetriger Säure und Salpetersäure betrifft, so werde ich darüber bei den auf Zucker bezüglichen Untersuchungsberichten das Nähere mittheilen.

Es sind die Controlversuche an Pflanzenextracten, wie aus nachstehenden Analysen hervorgeht, auf dreierlei Weise gemacht:

- 1) durch die ältere Methode der Bestimmung aus dem Wasserstoff-Deficit;
- 2) nach diesem neuen Verfahren;
- 3) durch Zerstörung der organischen Substanz mit Chamäleon, wobei der Gehalt desselben an Salpetersäure besonders berücksichtigt ist.

Der zu den Probeanalysen verwandte Zucker enthielt so minimale Mengen von Salpetersäure, dass diese ohne Einfluss auf das Resultat war.

Die angegebenen Cubik-Centimeter sind auf 0 Grad und 1000 Mm. Druck berechnet.

1000 Cubik-Centimeter NO sind bei 0 Grad und 1000 Millimeter
 $= 1,7677 \text{ Grm. NO,}$
 $= 5,9512 \text{ „ KNO}_3.$

A. Mit reiner Salpeterlösung.

0,1 Grm. KNO_3 gaben 16,801 C.-C. NO,
 $= 0,0297 \text{ Grm. NO,}$
 $= 0,0999 \text{ „ KNO}_3.$

0,1 Grm. KNO_3 gaben 16,5808 C.-C. NO,
 $= 0,0293 \text{ Grm. NO,}$
 $= 0,0986 \text{ „ KNO}_3.$

0,05 Grm. KNO_3 gaben 8,3158 C.-C. NO,
 $\quad = 0,0147$ Grm. NO,
 $\quad = 0,049$ „ KNO_3 .

0,01 Grm. KNO_3 gaben 1,571 C.-C. NO,
 $\quad = 0,002778$ Grm. NO,
 $\quad = 0,00935$ „ KNO_3 .

0,005 Grm. KNO_3 gaben 0,0837 C.-C. NO,
 $\quad = 0,00148$ Grm. NO,
 $\quad = 0,0498$ „ KNO_3 .

0,005 Grm. KNO_3 gaben 0,895 C.-C. NO,
 $\quad = 0,00158$ Grm. NO,
 $\quad = 0,00531$ „ KNO_3 .

B. Mit Salpeter- und Zuckerlösung.

0,1 Grm. KNO_3 und 0,25 Grm. Zucker gaben 15,612 C.-C. NO,
 $\quad = 0,0276$ Grm. NO,
 $\quad = 0,0929$ „ KNO_3 .

0,05 Grm. Zucker und 0,25 Grm. Zucker gaben 8,412 C.-C. NO,
 $\quad = 0,001487$ Grm. NO,
 $\quad = 0,05006$ „ KNO_3 .

0,0129 Grm. KNO_3 und 2,32 Grm. Zucker gaben 2,053 C.-C. NO,
 $\quad = 0,012217$ Grm. KNO_3 .

C. Mit Pflanzenauszügen.

1 Grm. Blätter von *Leontodon taraxacum* gaben 5,8 C.-C. NO,
 $\quad = 0,0102426$ Grm. NO,
 $\quad = 0,0344$ Grm. KNO_3 .

0,911 Grm. Wurzel derselben 5,8 C.-C. NO,
 $\quad = 0,0102426$ Grm. NO,
 $\quad = 0,0344$ Grm. KNO_3 .

1,319 Grm. Wurzel von *Leontodon taraxacum* gaben 3,259 C.-C. NO,
 $\quad = 0,00579$ Grm. NO,
 $\quad = 0,0194$ „ KNO_3 ,
 $\quad = 1,47$ Proc. KNO_3 .

0,6595 Grm. derselben und 0,1 Al. $\quad = 1,07$ C.-C. H,
 0,05 Al. $\quad = 58$ C.-C. H Deficit, $\quad = 9$ C.-C. H,
 $\quad = 0,0096$ Grm. KNO_3 ,
 $\quad = 1,453$ Proc. KNO_3 .

II. Versuch $\quad = 8,8$ C.-C. H Deficit, $\quad = 0,0094$ Grm. KNO_3 ,
 $\quad = 1,42$ Proc. KNO_3 .

- 3,481 Grm. Blätter von *Aesculus hippocastaneum*, oxydirt, gaben 0,268 C.-C. NO,
 = 0,0016 Grm. KNO_3 ,
 = 0,046 Proc. KNO_3 .
- 6,962 Grm. Blätter derselben, nicht oxydirt, gaben 0,497 C.-C. NO,
 = 0,00088 Grm. NO,
 = 0,00296 „ KNO_3 ,
 = 0,0425 Proc. KNO_3 .
- 3,481 Grm. Blätter derselben Pflanze, oxydirt, Wasserstoff-Deficit 1,6 C.-C.
 = 0,0017 Grm. KNO_3 ,
 = 0,48 Proc. KNO_3 .
- 1,107 Grm. Blätter von *Sonchus mollis*, oxydirt, gaben 22,28 C.-C. NO,
 = 0,03934 Grm. NO, \,
 = 0,1326 „ KNO_3 ,
 = 11,97 Proc. KNO_3 .
- 0,369 Grm. derselben und 0,1 Al. gaben 37 C.-C. H Deficit,
 = 0,045 Grm. KNO_3 ,
 = 12,2 Proc. KNO_3 .
- 0,2768 Grm. Blätter von *Carduus crispus* gaben 5,091 C.-C. NO,
 = 0,009006 Grm. NO,
 = 0,0303 Grm. KNO_3 ,
 = 10,95 Proc. KNO_3 .
- 0,509 Grm. Wurzel von *Carduus crispus*, oxydirt, gaben 8,166 C.-C. NO,
 = 0,01456 Grm. NO,
 = 0,0486 „ KNO_3 ,
 = 9,55 Proc. KNO_3 .
- 0,509 Grm. derselben, nicht oxydirt, gaben 8,132 C.-C. NO,
 = 0,0144 Grm. NO,
 = 0,0484 „ KNO_3 ,
 = 9,5 Proc. KNO_3 .
- 0,2545 Grm. derselben und 0,1 Grm. Al. gaben 21,6 C.-C. H Deficit,
 = 0,0241 Grm. KNO_3 ,
 = 9,47 Proc. KNO_3 .
- 0,3125 Grm. Wurzel eines anderen *Carduus crispus* gaben 8,183 C.-C. NO,
 = 0,01349 Grm. NO,
 = 0,0487 „ KNO_3 ,
 = 15,58 Proc. KNO_3 .
- 0,3125 Grm. derselben und 0,6 Grm. Al. gaben 45,6 C.-C. H Deficit,
 = 0,0493 Grm. KNO_3 ,
 = 15,77 Proc. KNO_3 .

0,4525 Grm. Wurzel von *Aethusa cynapium* gaben 2,47 C.-C. NO,
 = 0,00438 Grm. NO,
 = 0,0147 „ KNO₃,
 = 3,24 Proc. KNO₃.

0,4525 Grm. derselben und 0,5 Grm. Al. gaben 13,3 C.-C. H Deficit,
 = 0,0147 Grm. KNO₃,
 = 3,24 Proc. KNO₃.

0,616 Grm. Kraut von *Aethusa oxydirt*, gaben 2,794 C.-C. NO,
 = 0,00494 Grm. NO,
 = 0,01663 „ KNO₃,
 = 2,7 Proc. KNO₃.

1,232 Grm. desselben, nicht oxydirt, gaben 5,36 C.-C. NO,
 = 0,009501 Grm. NO,
 = 0,03195 „ KNO₃,
 = 2,6 Proc. KNO₃.

1,004 Grm. *Carduus crispus* gaben 21,32 C.-C. NO,
 = 0,03768 Grm. NO,
 = 0,1268 „ KNO₃,
 = 12,6 Proc. KNO₃.

1,046 Grm. *Urtica urens* gaben 2,669 C.-C. NO,
 = 0,004717 Grm. NO,
 = 0,01588 „ KNO₃,
 = 1,51 Proc. KNO₃.

0,831 Grm. *Leontodon taraxacum* gaben 3,8438 C.-C. NO,
 = 0,006792 Grm. NO,
 = 0,02286 „ KNO₃,
 = 2,74 Proc. KNO₃.

0,778 Grm. von *Alsine media* gaben 1,6498 C.-C. NO,
 = 0,002916 Grm. NO,
 = 0,009817 „ KNO₃,
 = 1,2 Proc. KNO₃.

0,813 Grm. von *Ranunculus acris* gaben 2,277 C.-C. NO,
 = 0,004025 Grm. NO,
 = 0,01355 „ KNO₃,
 = 1,6 Proc. KNO₃.

0,793 Grm. von *Aethusa cynapium* gaben 2,553 C.-C. NO,
 = 0,004513 Grm. NO,
 = 0,01519 „ KNO₃,
 = 1,9 Proc. KNO₃.

0,721 Grm. von *Erodium cicutarium* gaben 4,132 C.-C. NO,
 = 0,007304 Grm. NO,
 = 0,02459 „ KNO₃,
 = 3,4 Proc. KNO₃.

0,777 Grm. von *Dactylis glomerata* gaben 0,597 C.-C. NO,
 = 0,00355 Grm. KNO₃,
 = 0,4 Proc. KNO₃.

0,763 Grm. *Carduus crispus* *) gaben 9,488 C.-C. NO,
 = 0,0167718 Grm. NO,
 = 0,05646 Grm. KNO₃,
 = 7,4 Proc. KNO₃.

Bestimmung der Salpetersäure in Pflanzen.

Die zur Untersuchung bestimmten Pflanzentheile wurden zuerst durch geeignete mechanische Mittel von dem anhängenden Staube und überhaupt erdigen Substanzen gereinigt, dann bei 100 Grad C. im Wasserbade getrocknet und nachher zerrieben. Ein abgewogenes Quantum des Pulvers (0,5 bis 1,0 Grm.) wurde mit wenig Kalkmilch und destillirtem Wasser gut ausgekocht, die Masse auf's Filter gebracht und bis zur Erschöpfung ausgewaschen. Die vereinigten Auszüge wurden im Wasserbade bis auf ungefähr 30 bis 40 C.-C. eingedampft, abermals filtrirt, um die ausgeschiedenen Kalkverbindungen zu entfernen, diese selbstverständlich gut ausgewaschen. Ein Zusatz von Kalk ist nöthig, um einen grossen Theil von organischen Verbindungen, die bei den ferneren Operationen störend wirken, zu entfernen. Eine weiter ausgedehnte Reinigung hat sich in allen Fällen meiner Versuchsreihe als unnöthig erwiesen. Das erhaltene Filtrat wurde mit Chlorwasserstoffsäure bis zur schwachen Uebersättigung versetzt, um das gebildete kohlensaure Salz zu zersetzen und auf diese Weise der Entwicklung von Kohlensäure beim nachherigen Kochen des Kolbeninhaltes vorzubeugen. Die Flüssigkeit wurde darauf, wie oben beschrieben, in den Kolben gebracht und dann dem beschriebenen Verfahren gemäss behandelt.

*) Zu derselben Versuchsreihe gehören noch mehrere Analysen, welche sich gleichfalls auf *Carduus crispus* bezogen, von denen aber nur die Resultate notirt blieben. Es fand sich bei den im ersten Frühjahr gewachsenen Blättern eines Exemplars der Pflanze über 12 Proc. der trockenen Substanz an Salpeter, bei einer anderen im Herbst von gleichem Entwicklungsstadium, wie jene, nur Spuren.

Da aus allen bisher bekannt gewordenen Untersuchungen über den Salpetersäuregehalt der Pflanzen keinerlei die Gesetzmässigkeit des Auftretens der Salpetersäure gestattenden Folgerungen hinreichend motivirt erschienen, so war mein Augenmerk bei der Auswahl des Materials darauf gerichtet, nach der einen oder anderen Seite hin eine solche Gesetzmässigkeit zu finden. Manches einzelne besondere Motiv hierzu ergab sich erst während der Arbeit selbst und dann meistens zu spät für die Möglichkeit zur Benutzung von Witterungs- und anderen äusseren Bedingungen. Nachdem Prof. Schulze im vorigen Jahre einen so enormen Unterschied von über 12 Procent der trockenen Substanz Salpeter gegen blosse Spuren von Salzen in *Carduus crispus* gefunden hatte, das eine Mal an einer jungen Pflanze im Frühjahr, das andere Mal an einer anderen gleichen Entwicklungsstadiums im Herbst (vergl. d. Anmerkung zu den Analysen), konnte an etwas Typisches in dem Gehalt an Salpetersäure für einzelne Pflanzenfamilien und Species nicht mehr gedacht werden. Es musste sich vielmehr die Aufmerksamkeit auf die Bedingungen der Verschiedenheit im Salpetersäure-Gehalt ein und derselben Pflanze nach Bodenzuständen, verschiedenen Organen und Organtheilen, vorausgegangener Witterung u. s. w. richten. Was insbesondere die vorausgegangene Witterung betrifft, so kann Regen und Luftfeuchtigkeit in Betracht kommen als Bedingungen der Vertheilung der im Boden schon vorhandenen Salpetersäure-Salze; starke Regengüsse entführen sie der obersten Bodenschicht und entziehen sie den flachwurzelnden Pflanzen. Zustände der Atmosphäre, welche eine Verdunstung durch die Blätter begünstigen, werden dem Emporsteigen der zur Absorption nicht disponirten löslichen Bodenbestandtheile in derselben Pflanze günstig sein; sonnige Tage werden der Zersetzung der Salpetersäure in Blattparenchym günstiger sein, und dieser Umstand erklärt es zugleich, dass im Parenchym des Blattes weniger Salpetersäure, als in den Saft zuführenden Gefässbündeln enthalten ist. Alles, was der Salpetersäure-Bildung im Boden günstig ist, wird zugleich bedingend wirken für den Salpetergehalt der Pflanzen, die zu derselben Zeit aus solchem Boden ihre Nahrung schöpften u. s. w. Zu den nachstehenden Analysen ist zu bemerken, dass die mit einem Sternchen bezeichneten mit Salpeter gedüngt waren und zwar auf vier Quadratfuss 18 Grm. Kalisalpeter.

Namen der Pflanzen	Standort	Datum	Gewicht der Trocken- substanz	Gas in C.-C. bei 1000 Mm. u. 0 Grad Cels.	Salpetersaures Kali in Grammen	Salpeter- saures Kali in Proc.
Ranunculus ficaria	Haedg's Garten	3./5.	1,000	0,432	0,00257	0,257
Plantago media	desgl.	3./5.	1,000	0,2066	0,00122	0,122
desgl.	desgl.	14./5.	1,44	0,796	0,004737155	0,328
desgl.	desgl.	17./5.	0,866	0,168	0,0009998	0,115
desgl.	desgl.	21./5.	0,941	Spuren	—	—
Blattrippen von Plantago .	desgl.	1./6.	0,6095	0,535	0,003183892	0,522
Blattsubstanz von Plantago	desgl.	1./6.	1,198	Spuren	—	—
Chelidonium majus	desgl.	3./5.	0,7935	0,4084	0,00243	0,306
desgl.	desgl.	10./5.	1,0732	0,765	0,004552668	0,424
Alliaria officinalis	desgl.	3./5.	1,075	—	—	—
desgl.	desgl.	3./6.	1,1955	1,357	0,008075778	0,675
Chaerophyllum bulbosum .	desgl.	3./5.	0,9595	2,598	0,01546321	1,611
desgl.	desgl.	11./5.	1,596	0,578	0,00343979	0,215
Blattrippe von Leontodon taraxacum	desgl.	1./6.	0,894	3,474	0,02067446	2,312
Blattsubstanz von Leonto- don taraxacum.	desgl.	1./6.	0,799	0,559	0,00332672	0,416
Carduus crispus	Tugend-Pfad	5./5.	1,4295	4,559	0,02713211	1,898
desgl.	desgl.	10./5.	1,322	12,655	0,07531243	5,696
desgl.	Haedg's Garten	18./5.	0,776	2,514	0,014961316	1,928
desgl.	desgl.	19./5.	0,5415	2,576	0,015330291	2,831
desgl.	Friedr.-Franz-Str.	21./5.	1,8175	27,8806	0,16592289	9,129
desgl.	desgl.	23./5.	0,921	16,108	0,09586192	10,408
desgl.	Haedg's Garten	23. 5.	0,436	0,997	0,0059333	1,360
desgl.	desgl.	25./5.	0,4835	1,413	0,008409456	1,739
desgl.	Tugend-Pfad	3./6.	0,8195	5,665	0,033713548	4,113
Knospen von Acer pseudo- platanus	Haedg's Garten	5./5.	1,2947	0,180	0,001072216	0,082

Namen der Pflanzen	Standort	Datum	Gewicht der Trocken- substanz	Gas in C.-C. bei 1000 Mm. u. 0 Grad Cels.	Salpetersaures Kali in Grammen	Salpeter- saures Kali in Proc.
<i>Acer pseudo-platanus</i> , Blüthen	Haedge's Garten	17./5.	2,110	0,409	0,00243463	0,115
<i>Acer pseudo-platanus</i> , Blätter	desgl.	17./5.	1,831	0,535	0,00318389	0,173
desgl.	desgl.	1./6.	1,556	0,356	0,00211862	0,136
<i>Acer campestre</i> , Früchte .	Tugend-Pfad	10./5.	1,466	0,183	0,001089069	0,074
desgl. Blätter . .	desgl.	10./5.	1,2267	0,247	0,00146253	0,119
<i>Adoxa moschatelina</i>	Mönchweden	5./5.	1,3015	0,541	0,00321959	0,247
<i>Convolvulus arvensis</i>	Tugend-Pfad	5./5.	1,277	1,028	0,006117	0,479
desgl. Blätter u. Blattstiele	desgl.	14./5.	1,081	1,317	0,00783773	0,715
desgl. Stengel	desgl.	14./5.	1,081	0,712	0,00423725	0,391
desgl. ganze Pflanze	desgl.	27./5.	0,6335	0,908	0,005403689	0,852
desgl. Blätter ohne Blattstiele	desgl.	3./6.	1,5895	0,647	0,003850426	0,242
desgl. Stengel u. Blattstiele	desgl.	3./6.	0,453	0,567	0,00337433	0,744
<i>Fussilago farfara</i>	Haedge's Garten	7./5.	1,1582	0,11	0,0006546	0,056
<i>Linus campestris</i> , Blätter.	Tugend-Pfad	7./5.	1,611	1,086	0,006463	0,401
desgl. Früchte . .	desgl.	7./5.	0,878	Spuren	—	—
<i>Mumulus lupulus</i>	Haedge's Garten	7./5.	1,850	1,001	0,00595715	0,322
desgl.	desgl.	25./5.	0,817	0,473	0,00281491	0,344
<i>Senecio vulgaris</i>	desgl.	7./5.	1,4895	3,183	0,01894266	1,271
desgl.	desgl.	28./5.	1,17	0,84	0,04999	0,427
<i>Samium rubrum</i>	desgl.	10./5.	0,99	1,657	0,0098611	0,996
<i>Samium album</i> , Blätter . .	desgl.	10./5.	1,3545	2,2	0,0130926	0,966
desgl. Stengel . .	desgl.	10./5.	1,546	3,367	0,02003769	1,296
<i>Scardus nutans</i>	bei der Fähre	10./5.	0,746	5,819	0,03463	4,642
<i>Emphytum offic.</i> , Blätter.	Haedge's Garten	11./5.	1,726	1,059	0,00630232	0,365
desgl.	desgl.	17./5.	0,751	0,281	0,00167228	0,222

Namen der Pflanzen	Standort	Datum	Gewicht der Trocken- substanz	Gas in C.-C. bei 1000 Mm. u. 0 Grad Cels.	Salpetersaures Kali in Grammen	Salpetersaures Kali in Proc.
<i>Symphytum officinale</i> , Blätter	Haedg's Garten	17./5.	1,035	Spuren	—	—
<i>Triticum vulgare</i>	bei der Fähre	14./5.	1,212	1,0343	0,00615532	0,507
<i>Secale cereale</i>	b. Steinbeck's Keller	16./5.	1,679	1,341	0,00798055	0,475
<i>Corydalis nobilis</i>	Haedg's Garten	16./5.	1,4265	1,448	0,008617337	0,604
<i>Archangelica officinalis</i> . . .	bei der Fähre	16./5.	1,869	0,466	0,00277325	0,148
desgl.	Haedg's Garten	16./5.	0,9825	0,613	0,00364808	0,371
<i>Rubus polymorphus</i>	Tugend-Pfad	16./5.	0,658	1,05	0,00624876	0,949
<i>Solanum tuberosum</i>	beim Kirchhof	16./5.	0,9275	0,678	0,00403491	0,435
desgl.	desgl.	23./5.	1,0265	9,181	0,05463796	5,322
desgl.	desgl.	1./6.	1,6405	10,311	0,06136282	3,740
<i>Hordeum vulgare</i>	desgl.	16./5.	1,019	1,829	0,01088474	1,068
desgl.	desgl.	23./5.	0,805	1,006	0,0059869	0,743
desgl.	desgl.	1./6.	1,7805	2,704	0,016092044	0,903
<i>Glechoma hederacea</i> *. . .	Haedg's Garten	17./5.	0,3635	0,241	0,001434239	0,394
desgl. *	desgl.	18./5.	0,652	1,347	0,00801626	1,229
desgl. Blätter u. Blattstiele *	desgl.	19./5.	0,725	1,231	0,00732592	1,01
desgl. Stengel *	desgl.	19./5.	0,5415	1,434	0,00853402	1,576
desgl. *	desgl.	21./5.	0,641	1,132	0,0067367	1,05
desgl. *	desgl.	25./5.	0,427	1,088	0,0064749	1,516
<i>Conium maculatum</i> *. . . .	desgl.	17./5.	0,5585	0,254	0,001511604	0,270
desgl. *	desgl.	18./5.	0,7435	0,416	0,002475699	0,332
desgl. Blatt-Substanz *	desgl.	19./5.	1,761	0,763	0,00454076	0,257
desgl. Blatttrippen und Stengel *	desgl.	19./5.	0,933	1,122	0,00667724	0,716
desgl. *	desgl.	25./5.	0,933	0,472	0,00280896	0,301
<i>Arctium lappa</i>	am Laboratorium	19./5.	0,736	1,405	0,00836143	1,136
<i>Arctium lappa</i>	desgl.	1./6.	1,294	3,7606	0,002238008	1,729

Namen der Pflanzen	Standort	Datum	Gewicht der Trockensubstanz	Gas in C.-C. bei 1000 Mm. u. 0 Grad Cels.	Salpetersaures Kali in Grammen	Salpetersaures Kali in Proc.
<i>Tussilago petasites</i> , Blattrippen	Haedge's Garten	19./5.	0,9295	23,071	0,137300135	14,771
desgl. Blattsubstanz	desgl.	19./5.	0,815	Spuren	—	—
desgl. Blattrippen	desgl.	23./5.	0,5105	1,408	0,008379289	1,641
desgl. Blattsubstanz	desgl.	23./5.	1,254	Spuren	—	—
desgl. Blattrippen	Bahnhof	28./5.	1,879	0,356	0,00211862	0,112
desgl. Blattsubstanz	desgl.	28./5.	1,109	Spuren	—	—
desgl. Blattrippen	Friemann's Garten	3./6.	0,742	1,246	0,00741519	0,999
desgl. Blattsubstanz	desgl.	3./6.	1,275	Spuren	—	—
<i>Vicia faba</i>	am Kirchhof	25./5.	1,252	0,520	0,00309462	0,247
<i>Achillea millefolium</i>	Tugend-Pfad	27./5.	0,692	Spuren	—	—
desgl. Blattrippen	desgl.	3./6.	0,465	0,777	0,00462408	0,994
desgl. Blattsubstanz	desgl.	3./6.	0,675	Spuren	—	—
<i>Veronica chamaedr.</i> , Stengel	Haedge's Garten	27./5.	0,809	Spuren	—	—
desgl. Blätter	desgl.	27./5.	0,984	Spuren	—	—
<i>Capsella bursa pastoris</i> , Früchte	desgl.	28./5.	1,29	Spuren	—	—
desgl. Blätter	desgl.	28./5.	0,775	Spuren	—	—
<i>Geranium lucidum</i>	desgl.	28./5.	1,2045	Spuren	—	—
<i>Rumex maximus</i> , Blattsubst.	desgl.	28./5.	0,6103	0,668	0,003975401	0,651
desgl. Blattrippen	desgl.	28./5.	0,6505	0,882	0,005248968	0,806
<i>Cochlearia armoracia</i> , Blattsubstanz	desgl.	28./5.	1,2	1,397	0,0083138	0,693
desgl. Blattrippen	desgl.	28./5.	1,471	7,281	0,04333068	2,945
<i>Ranunculus acris</i>	desgl.	28./5.	0,345	2,077	0,01236064	1,462
<i>Alsine media</i>	desgl.	28./5.	1,709	1,931	0,01149176	0,672
<i>Malva rotundifolia</i>	desgl.	1./6.	1,1	1,1506	0,006847	0,622
<i>Artemisia vulgaris</i>	Tugend-Pfad	3./6.	1,3865	0,746	0,004439595	0,320

Bestimmung der Salpetersäure in Erdgemischen.

Die hierauf gerichteten Versuche waren weniger darauf gerichtet, die oben beschriebenen, zur Untersuchung von Pflanzen dienenden Operationen für Erdextracte möglichst zweckmässig zu modificiren, das gestellte Thema gab vielmehr Anregung zu Beobachtungen die Salpetersäure-Bildung selbst betreffend. Gartenerde von der Stelle, wo das oben erwähnte, im Frühjahr so ausserordentlich salpetersäurereiche Exemplar von *Carduus crispus* gewachsen war, wurde mit destillirtem Wasser bis zur vollständigen Erschöpfung an leicht löslichen Bestandtheilen extrahirt, bis in dem Extract also keine Spur Salpetersäure-Salze mehr aufgefunden werden konnte; dann wurde die Erde in gut aufgelockertem und mässig feucht erhaltenem Zustande bei einer zwischen 15 bis 18 Grad C. schwankenden Temperatur der Luft ausgesetzt, nach vierzehn Tagen wieder extrahirt und der Extract untersucht, und dieses nochmals wiederholt.

Es wurden aus einer Portion dieser Erde, entsprechend 275 Grm. trockener Substanz, in dem ersten Extract gewonnen:

$$\begin{aligned} & 1,059 \text{ C.-C. NO,} \\ & = 0,006302 \text{ Grm. KNO}_3, \\ & = 0,0022 \text{ Proc. KNO}_3. \end{aligned}$$

In dem zweiten Extract:

$$\begin{aligned} & 0,985 \text{ C.-C. NO,} \\ & = 0,00586193 \text{ Grm. KNO}_3, \\ & = 0,00213 \text{ Proc. KNO}_3. \end{aligned}$$

Bestimmung der Salpetersäure in Lehm aus Stallwänden.

Als Beispiel von Lehmwänden in Stallgebäuden, wo die Salpetersäure-Bildung nicht durch capillares Aufsteigen wässriger Lösungen vom Boden aus stattfinden können, sondern auf Kosten ammoniakalischer Dämpfe, welche aus dem Luftraume des Stalles die Wand durchdrungen hatten, führe ich hier drei dergleichen Proben an:

- 1) 95 Grm. Lehm aus dem Stalle eines Rostocker Ackerbürgers gaben

$$\begin{aligned} & 32,773 \text{ C.-C. NO,} \\ & = 0,19503 \text{ Grm. KNO}_3, \\ & = 0,205 \text{ Proc. KNO}_3. \end{aligned}$$

- 2) 250 Grm. Lehm aus dem Kuhstalle eines Barnstorfer Bauern gaben
 16,1401 C.-C. NO,
 = 0,09605 Grm. KNO_3 ,
 = 0,038 Proc. KNO_3 .
- 3) 5,8 Grm. Lehm aus einem Pferdestalle des Gasthauses „Zum weissen Kreuz“
 in Rostock gaben 11,992 C.-C. NO,
 = 0,07136 Grm. KNO_3 ,
 = 1,23 Proc. KNO_3 .

Bestimmung der Salpetersäure in Wässern.

Bei den kleinen Quantitäten von Salpetersäure, welche sich nach der beschriebenen Methode noch bestimmen lassen, bedarf es von solchen Wässern, für welche die Bestimmung besonders nöthig ist, also namentlich Quellwässern, nur geringer Mengen und keiner weitem Vorbereitung. Man bringt davon 100 C.-C. schwach angesäuert ohne Weiteres in den Kochkolben und verfährt, wie oben mitgetheilt.

125 Grm. Wasser, Friedrich-Franz-Strasse No. 37 b. in Rostock gaben

$$\begin{aligned} &6,478 \text{ C.-C. NO,} \\ &= 0,038551 \text{ Grm. } \text{KNO}_3, \\ &= 0,0308 \text{ Proc. } \text{KNO}_3, \end{aligned}$$

$$1 \text{ Litre} = 0,308 \text{ Grm. } \text{KNO}_3.$$

102 Grm. Wasser vom Rosengarten in Rostock gaben

$$\begin{aligned} &6,753 \text{ C.-C. NO,} \\ &= 0,0408 \text{ Grm. } \text{KNO}_3, \\ &= 0,039 \text{ Proc. } \text{KNO}_3, \end{aligned}$$

$$1 \text{ Litre} = 0,394 \text{ Grm. } \text{KNO}_3.$$

100 Grm. Wasser von Voss' Bierkeller in Rostock gaben

$$\begin{aligned} &3,723 \text{ C.-C. NO,} \\ &= 0,02215 \text{ Grm. } \text{KNO}_3, \\ &= 0,022 \text{ Proc. } \text{KNO}_3, \end{aligned}$$

$$1 \text{ Litre} = 0,221 \text{ Grm. } \text{KNO}_3.$$

Wässer, welche sich bei solchen Versuchen als sehr arm an Salpetersäure herausgestellt haben, oder solche, von denen dies von vornherein vorausgesetzt werden kann, wie Flusswässer, verlangen allerdings, dass man grössere Quantitäten davon in Arbeit nimmt, also etwa 5 bis 10 Litre und diese zuerst auf das Volumen, was in den Kolben kommen soll, eindampft. Es konnten auf diese Weise in dem Warnow-Wasser deutlich Spuren von Salpetersäure nachgewiesen werden, und würde der Eindampfungs-Rückstand von 50 Litre zu einer quantitativen Bestimmung unzweifelhaft ausreichen.

Bestimmung der Salpetersäure in zuckerreichen Gemischen.

Als Material dienten eine Anzahl Proben von Runkelrüben-Rohzucker und Melassen, welche auf Wunsch des Herrn Dr. Scheibler in Berlin dieser Untersuchung unterworfen wurden.

Bei der gegen die vorhandene Salpetersäure überwiegend grossen Menge und noch dazu zum Schäumen disponirten organischen Substanz erschien es kaum möglich, ohne vorhergegangene Entfernung eines grossen Theils derselben, zum richtigen Ziele zu gelangen. Es wurden daher zuerst verschiedene Versuche gemacht, den Zucker durch Kochen mit Kalkmilch oder unter gleichzeitiger Anwendung von Weingeist aus den Lösungen möglichst zu fällen. Es musste aber dieser vielfach modificirte Weg aufgegeben werden, nachdem es sich herausgestellt hatte, dass auf solche Weise entweder überhaupt nichts Befriedigendes ausgerichtet oder aber die ganze Arbeit durch Nebenproceduren zu sehr verweiltläufigt wird, als dass das am letzten Ende erzielte Resultat Vertrauen verdienen könnte.

Es wurde hierauf die Zerstörung der organischen Substanz in dem mit Kalkmilch versetzten Gemisch mit Uebermangansäure versucht; hierbei zeigte sich an und für sich keine Schwierigkeit, es gelang die Zerstörung der Zucker- und Melassen-Substanz bei Anwendung hinreichend überschüssiger Menge des übermangansauren Kali und durch zwanzig Minuten langes Kochen des Gemisches. Die Uebermangansäure liess sich sehr leicht durch Weingeist oder Ameisensäure entfernen. Es wurde ein wasserklares Filtrat, welches alle in dem Untersuchungsobjecte vorhanden gewesene Salpetersäure enthalten musste. Es stellte sich nur bei näherer Prüfung der früher bereits erwähnte Uebelstand heraus, dass alles käufliche übermangansaure Kali schon salpetersäurehaltig war, und hierdurch bei dem grossen Verbrauch des Salzes (es berechnen sich auf einen Theil Zucker mindestens vier bis fünf Theile übermangansaures Kali) in die zu behandelnde Lösung Salpetersäure-Mengen hineinkommen, welche die eigentlich zu bestimmende Salpetersäure um ein Vielfaches übertreffen. Es wird daher dieses im Uebrigen beachtenswerthe Mittel nur in Anwendung kommen dürfen, wenn man im Besitz eines absolut salpetersäurefreien übermangansauren Kali's ist. 12,0595 Grm. eines aus einer sehr respectablen chemischen Fabrik bezogenen übermangansauren Kali's gaben

$$\begin{aligned}
 &1,234 \text{ C.-C. NO}_3, \\
 &= 0,0734378 \text{ Grm. KNO}_3, \\
 &= 0,06 \text{ Proc. KNO}_3.
 \end{aligned}$$

Die von Herrn Dr. Scheibler gestellten Fragen bezogen sich unter Anderm auch auf den Nachweis und wo möglich quantitative Bestimmung der in dem Zuckergemisch neben der Salpetersäure enthaltenen salpetrigen Säure. Sind die Lösungen solcher Gemische farblos oder wenigstens annähernd so, so hat die Erkennung des Vorhandenseins von salpetriger Säure vermittelt einer Jodkaliumstärke-Lösung keine Schwierigkeit; die quantitative Bestimmung derselben jedoch nach colorimetrischem Princip unter Mitbenutzung von titrirter Uebermangansäure-Lösung (vergleiche Dr. Hugo Trommsdorff, „Die Statistik des Wassers und der Gewässer“, Erfurt 1869, pag. 50—54) wird durch die vorhandene organische Substanz vereitelt; vielleicht möchte die von Professor Schulze entdeckte und bis jetzt nicht weiter publicirte Thatsache, dass salpetrige Säure in alkalischer Lösung durch Uebermangansäure nur schwer afficirt wird, zu einem Hilfsmittel führen, jenen Uebelstand zu beseitigen.

Die so sehr gefürchtete Schwierigkeit der Bestimmung der Salpetersäure in Zucker- und Melasse-Gemischen stellte sich als unbegründet heraus, nachdem zur Beseitigung des Schäumens der Masse in dem Kolben beim Kochen jedes Mal etwas Paraffin zugesetzt war. Es konnte daher einfach in der Art verfahren werden, dass zwei bis drei Gramm Zucker- oder Melasse-Proben mit circa 100 C.-C. Wasser gelöst, schwach angesäuert und ganz einfach der Versuch in der oben beschriebenen Weise zu Ende geführt wurde.

In nachstehend gegebener tabellarischer Uebersicht der Versuchsergebnisse sind die Procentzahlen aller übrigen Stoffe, ausser der Salpetersäure, den Mittheilungen des Herrn Dr. Scheibler entnommen.

No. I.

Erstes Product, Dedeleben, Pressverfahren, December 1867:

organische Stoffe . . .	1,18 Proc.
Wasser	2,9 „
Salze	1,32 „
Zucker	94,6 „

$$\begin{aligned}
 1,652 \text{ Grm. desselben gaben } &0,669 \text{ C.-C. NO}_3, \\
 &= 0,00398135 \text{ Grm. KNO}_3, \\
 &= 0,240 \text{ Proc. KNO}_3.
 \end{aligned}$$

No. II.

Nachproduct, Klettendorf, Pressverfahren, December 1867:

Wasser 2,22 Proc.

Salze 1,18 „

organische Stoffe . . . 1,10 „

Zucker 95,9 „

3,2308 Grm. desselben gaben 0,332 C.-C. NO,

= 0,001975798 Grm. KNO₃,= 0,061 Proc. KNO₃.

No. III.

Erstes Product, Arnoldi (Gotha), Centrifugalverfahren, December 1867:

Wasser 4,03 Proc.

Salze 1,88 „

organische Stoffe . . . 2,49 „

Zucker 91,6 „

3,0 Grm. desselben gaben 0,383 C.-C. NO,

= 0,00227 Grm. KNO₃,= 0,075 Proc. KNO₃.

No. IV.

Nachproduct, Arnoldi (Gotha), Centrifugalverfahren, December 1867:

Wasser 2,21 Proc.

Salze 2,47 „

organische Stoffe . . . 2,12 „

Zucker 93,2 „

1,236 Grm. desselben gaben 0,199 C.-C. NO,

= 0,00118428 Grm. KNO₃,= 0,096 Proc. KNO₃.

No. V.

Nachproduct, Erdeborn, Diffusions-Verfahren, November 1867:

Wasser 2,98 Proc.

Salze 1,92 „

organische Stoffe . . . 2,0 „

Zucker 93,1 „

2,946 Grm. desselben gaben 0,313 C.-C. NO,

= 0,00186272 Grm. KNO₃,= 0,063 Proc. KNO₃.

No. VI.

Krystallzucker, Waldau, Pressverfahren, 18⁶⁸/₅:

1,396 Grm. desselben gaben 0,0903 C.-C. NO,

= 0,00053739 Grm. KNO₃,= 0,031 Proc. KNO₃.

No. VII.

Nachproduct aus einer Oesterreichisch-Ungarischen Fabrik:

0,5025 Grm. desselben gaben 21,781 C.-C. NO,
 = 0,12962308 Grm. KNO₃,
 = 25,795 Proc. KNO₃.

No. VIII.

Syrup vom dritten Product, Dedeleben, Pressverfahren, Februar 1869:

Wasser 21,05 Proc.
 Salze 8,79 „
 organische Stoffe . . . 9,86 „
 Zucker 60,0 „
 1,7225 Grm. Syrup gaben 2,614 C.-C. NO,
 = 0,0156159480 Grm. KNO₃,
 = 0,905 Proc. KNO₃.

No. IX.

Füllmasse, Lebus, Pressverfahren 18⁶⁸₆₉:

Wasser 7,58 Proc.
 Salze 5,94 „
 organische Stoffe . . . 9,88 „
 Zucker 76,6 „
 3,955 Grm. derselben gaben 6,129 C.-C. NO,
 = 0,0364749 Grm. KNO₃,
 = 0,922 Proc. KNO₃.

No. X.

Füllmasse, Lebus, Pressverfahren, 18⁶⁸₆₉:

Wasser 7,20 Proc.
 Salze 6,36 „
 organische Stoffe . . . 9,84 „
 Zucker 76,6 „
 3,0338 Grm. derselben gaben 4,932 C.-C. NO,
 = 0,029357318 Grm. KNO₃,
 = 0,967 Proc. KNO₃.

No. XI.

Füllmasse, Lebus, Pressverfahren, 18⁶⁸₆₉:

Wasser 11,6 Proc.
 Salze 9,41 „
 organische Stoffe . . . 16,39 „
 Zucker 62,6 „
 4,179 Grm. derselben gaben 6,205 C.-C. NO,
 = 0,036927196 Grm. KNO₃,
 = 0,883 Proc. KNO₃.

No. XII.

Melasse von einem Stettiner Händler:

Wasser 26,7 Proc.

Salze 10,9 „

organische Stoffe . . . 15,7 „

Zucker 46,7 „

2,876 Grm. derselben gaben 4,326 C.-C. NO,

= 0,02574489 Grm. KNO₃,

= 0,895 Proc. KNO₃.

No. XIII.

Melasse von unbekannter Herkunft, 18 $\frac{3}{8}$ %:

2,678 Grm. derselben gaben 3,768 C.-C. NO.

= 0,02242412 Grm. KNO₃,

= 0,83 Proc. KNO₃.